

DOCKET NO.: 266450US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Toshihiko SUGANO, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/JP03/11498

INTERNATIONAL FILING DATE: September 9, 2003

FOR: CATALYST FOR POLYMERIZING ALPH-OLEFIN AND PRODUCTION METHOD FOR ALPH-OLEFIN POLYMER USING THE SAME

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTIONCommissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

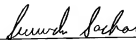
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY
Japan**APPLICATION NO**
2002-264955**DAY/MONTH/YEAR**
11 September 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/JP03/11498. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/527070

PCT 09 MAR 2003

PCT/JP03/11498

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

15.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月11日
Date of Application:

出願番号 特願2002-264955
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-264955]

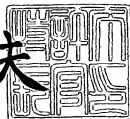
出願人 日本ポリケム株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-078

【提出日】 平成14年 9月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08F 4/654
C08F 10/00

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社
触媒開発センター内

【氏名】 中山 浩二

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社
触媒開発センター内

【氏名】 松波 成行

【発明者】

【住所又は居所】 三重県四日市市東邦町 1 番地 日本ポリケム株式会社
触媒開発センター内

【氏名】 菅野 利彦

【特許出願人】

【識別番号】 596133485

【氏名又は名称】 日本ポリケム株式会社

【代表者】 高下 悦仁朗

【代理人】

【識別番号】 100123227

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 186784

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 委任状 1

【援用の表示】 平成14年9月3日提出の包括委任状を援用

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

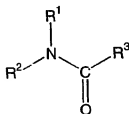
【発明の名称】 α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いる α -オレフィン重合体の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 成分(A) マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、成分(B) 有機アルミニウム化合物、及び成分(C) $C(=O)N$ 結合含有化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒。

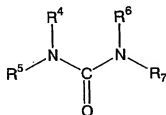
【請求項2】 成分(C) $C(=O)N$ 結合含有化合物が、下記一般式[1]又は[2]で表される化合物から選ばれることを特徴とする、請求項1に記載の α -オレフィン重合用触媒。(ここで $R^1 \sim R^7$ は炭素数1以上の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、任意の $R^1 \sim R^3$ 及び任意の $R^4 \sim R^7$ が連結された環状構造を形成してもよい。)

【化1】



[1]

【化2】



[2]

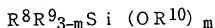
【請求項3】 さらに成分(D) ケイ素化合物又は少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物を組み合わせてなる、請求項1又は2に記載の α -オレフ

イン重合用触媒。

【請求項4】 成分(A)が下記の成分(A1)、成分(A2)を接触させてなる、請求項1～3のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

成分(A1):チタン、マグネシウム、及びハロゲンを必須成分として含有する固体成分、

成分(A2):下記の式で表されるケイ素化合物、



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、 R^{10} は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ を示す。)

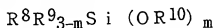
【請求項5】 成分(A)がさらに下記の成分(A3)を接触させてなる、請求項4に記載の α -オレフィン重合用触媒。

成分(A3):有機アルミニウム化合物

【請求項6】 成分(A)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、請求項1～3のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項7】 成分(A1)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、請求項4又は5に記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項8】 成分(D)ケイ素化合物が下記の式で表されるケイ素化合物である、請求項3～7のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、 R^{10} は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ をそれぞれ示す。)

【請求項9】 成分(D)少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物が脂肪族ジエーテル又は芳香族ジエーテルである、請求項3～7のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項10】 成分(E)電子供与体が、フタル酸ジエステル化合物、酢

酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物、コハク酸ジエステル化合物及び脂肪族あるいは芳香族のジエーテル化合物である、請求項6～9のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかに記載の α -オレフィン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを単独重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 α -オレフィン重合用触媒及びそれを用いた α -オレフィン重合体の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、固体触媒成分と有機アルミニウム化合物及び特定の酸素原子と窒素原子を含有する有機化合物を組み合わせる α -オレフィン重合用触媒であり、又、それを用いて α -オレフィンの重合を行うことにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得ることができる、 α -オレフィン重合体の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエチレンやポリプロピレン等で代表されるポリオレフィンは、実用性の高い最も重要なプラスチックの1つであり、現在では自動車部品や家電製品等に汎用されている。

一般のオレフィンの重合活性は極めて低いが、遷移金属化合物と有機アルミニウムを利用したチーグラー系の触媒により、オレフィンの重合活性が高められて工業生産が実現化され、分子量分布による重合体の物性の改善や α -オレフィンの立体規則性の向上等の触媒技術の開発や改良が続けられてきた。

【0003】

具体的には例えば、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有する固体触媒成分を使用して α -オレフィン重合体の高立体規則性重合体を高収率で製造するという技術が数多く開示されている（例えば、特開昭57-633

10号、同57-63311号、同57-63312号、同58-138705号、同58-138706号、同58-138711号等の各特許公開公報参照。)。これらの中で、特開昭58-138706号公報にみられるように、上記の固体触媒成分と有機アルミニウム化合物及び電子供与体成分を併用してなる重合用触媒は、触媒活性と立体規則性が良好で実用性の高いものである。最近では、有機ケイ素を新たに触媒成分に付加して、さらに重合活性や立体規則性の向上をはかる提案もなされ（例えば、特開平7-145204号、特開平9-241318号）、その他の改良提案も非常に多くなされている。

【0004】

しかしながら、本発明者等が知るところでは、このような触媒系においても生成する α -オレフィン重合体の立体規則性はいまだに十分とはいえず、特に最近の高結晶性 α -オレフィン重合体が要望される分野においては、非晶性成分の低減に対する更なる改善が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、かかる従来技術の状況において、なお一層の非晶性成分の低減によって立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造可能とする触媒及びそのような α -オレフィン重合体の製造方法を実現することを発明の課題とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記問題点を解決するために、各種触媒成分について鋭意検討を行った結果、酸素原子含有有機化合物成分を新たに併用すれば、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得ることができることを見出して、先に特許出願をなしている（特願2001-68169、特願2001-68093）。本発明等は、さらに上記の課題の解決に関わって、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体を高い収率で得るために、触媒活性点への配位と選択的に被毒の観点から、新たな触媒成分を探索し、固体触媒成分に有機アルミニウム化合物及び特定のC(=O)N結合含有化合物を組み

合わせるにより、非晶性成分の極めて少ない高結晶性 α -オレフィン重合体が高収率で得られることを見出し、本発明に到達するに至った。

【0007】

本発明は、基本的に次の〔1〕～〔11〕の発明単位から構成される。

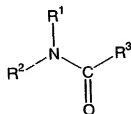
〔1〕成分(A) マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、成分(B) 有機アルミニウム化合物、及び成分(C) C(=O)N結合含有化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒。

【0008】

〔2〕成分(C) C(=O)N結合含有化合物が、下記一般式〔1〕又は〔2〕で表される化合物から選ばれることを特徴とする、上記の〔1〕における α -オレフィン重合用触媒。(ここで $R^1 \sim R^7$ は炭素数1つ以上の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、任意の $R^1 \sim R^3$ 及び任意の $R^4 \sim R^7$ が連結された環状構造を形成してもよい。)

【0009】

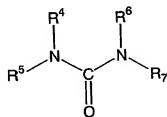
〔化3〕



〔1〕

【0010】

〔化4〕



〔2〕

【0011】

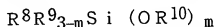
〔3〕さらに成分(D)ケイ素化合物又は少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物を組み合わせる、上記の〔1〕又は〔2〕における α -オレフィン重合用触媒。

【0012】

〔4〕成分(A)が下記の成分(A1)、成分(A2)を接触させてなる、上記の〔1〕～〔3〕における α -オレフィン重合用触媒。

成分(A1): チタン、マグネシウム、及びハロゲンを必須成分として含有する固体成分、

成分(A2): 下記の式で表されるケイ素化合物、



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、 R^{10} は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ を示す。)

【0013】

〔5〕成分(A)がさらに下記の成分(A3)を接触させてなる、上記の〔4〕における α -オレフィン重合用触媒。

成分(A3): 有機アルミニウム化合物

【0014】

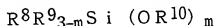
〔6〕成分(A)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、上記の〔1〕～〔3〕における α -オレフィン重合用触媒。

【0015】

〔7〕成分(A1)がさらに成分(E)電子供与体を含有する、上記の〔4〕又は〔5〕における α -オレフィン重合用触媒。

【0016】

〔8〕成分(D)ケイ素化合物が下記の式で表されるケイ素化合物である、上記の〔3〕～〔7〕における α -オレフィン重合用触媒。



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素、 R^{10} は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ をそれぞれ示す。)

【0017】

〔9〕成分(D)少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物が脂肪族ジエーテル又は芳香族ジエーテルである、上記の〔3〕～〔7〕における α -オレフィン重合用触媒。

【0018】

〔10〕成分(E)電子供与体が、フタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物、コハク酸ジエステル化合物及び脂肪族あるいは芳香族のジエーテル化合物である、上記の〔6〕～〔9〕における α -オレフィン重合用触媒。

【0019】

〔11〕上記の〔1〕～〔10〕における α -オレフィン重合用触媒を用いて、 α -オレフィンを単独重合又は共重合することを特徴とする α -オレフィン重合体の製造方法。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明を具体的に詳細に説明する。

〈 α -オレフィン重合用触媒〉

本発明に用いられる触媒は、成分(A)、成分(B)及び特定の成分(C)を組み合わせてなるものである。ここで「組み合わせてなる」ということは、成分が挙示のもの(すなわち、成分(A)、成分(B)及び成分(C))のみであるということの意味するものではなく、本発明の効果を損なわない範囲で他の成分が共存することを許容する。

【0021】

(1) 固体触媒成分(成分(A))

本発明の触媒は、(A)マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とす

る固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び (C) C (=O) N 結合含有化合物を組み合わせてなる α -オレフィン重合用触媒である。また好ましくは、成分 (A) に、成分 (E) 電子供与体を含有してもよい。

好ましくは、成分 (A) として、特定の固体成分 (成分 (A1)) 及び特定のケイ素化合物 (成分 (A2)) の接触生成物を使用される。さらに好ましくは成分 (A) として、特定の固体成分 (成分 (A1))、特定のケイ素化合物 (成分 (A2)) 及び特定の有機アルミニウム化合物 (成分 (A3)) の接触の接触生成物を使用される。また、好ましくは、成分 (A1) に、成分 (E) 電子供与体を含有してもよい。(成分 (A) に任意に使用する成分 (E) 電子供与体と、成分 (A1) に任意に使用する成分 (E) 電子供与体は、同じ群から選ばれてよい。) このような本発明の成分 (A) は、上記三成分以外の合目的的な他の成分の共存を許容する。

【0022】

1) 成分 (A1)

本発明で用いられる固体成分は、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分として含有してなる α -オレフィンの立体規則性重合用固体成分である。ここで「必須成分として含有し」ということは、挙示の三成分以外に合目的的な他元素を含んでいてもよいこと、これらの元素はそれぞれが合目的な任意の化合物として存在してもよいこと、ならびにこれら元素は相互に結合したものとして存在してもよいことを示すものである。

チタン、マグネシウム及びハロゲンを含む固体成分そのものは公知のものである。

【0023】

本発明において使用されるマグネシウム源となるマグネシウム化合物としては、マグネシウムジハライド、ジアルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド、マグネシウムオキシハライド、ジアルキルマグネシウム、アルキルマグネシウムハライド、アリロキシマグネシウム、アリロキシマグネシウムハライド、金属マグネシウム、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、マグネシウムのカルボン酸塩等が挙げられる。これらの中でもマグネシウムジハライド、ジ

アルコキシマグネシウム、アルコキシマグネシウムハライド等の $Mg(OR^{11})_{2-n}X_n$ (ここで、 R^{11} は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 n は $0 \leq n \leq 2$ である。)で表されるマグネシウム化合物が好ましく、マグネシウムジハライドがより好ましい。

【0024】

またチタン源となるチタン化合物としては、一般式 $Ti(OR^{12})_{4-p}X_p$ (ここで、 R^{12} は炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度のものであり、 X はハロゲンを示し、 p は $0 \leq p \leq 4$ である。)で表される化合物が挙げられる。なかでも四価のチタン化合物が好ましく、ハロゲンを含む四価のチタン化合物がより好ましい。

具体例としては、 $TiCl_4$ 、 $TiBr_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)_3Cl$ 、 $Ti(O-iC_3H_7)Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)Cl_3$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_2H_5)Br_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)(O-nC_4H_9)_2Cl$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_3Cl$ 、 $Ti(OC_6H_5)Cl_3$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_2Cl_2$ 、 $Ti(OC_5H_{11})Cl_3$ 、 $Ti(OC_6H_{13})Cl_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)_4$ 、 $Ti(O-nC_3H_7)_4$ 、 $Ti(O-nC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-iC_4H_9)_4$ 、 $Ti(O-nC_6H_{13})_4$ 、 $Ti(O-nC_8H_{17})_4$ 、 $Ti(OCH_2CH(C_2H_5)C_4H_9)_4$ 等が挙げられる。

【0025】

また、 TiX'_4 (ここで、 X' はハロゲンを示す。)に後述する電子供与体を反応させた分子化合物をチタン源として用いることもできる。そのような分子化合物の具体例としては、 $TiCl_4 \cdot CH_3COC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5NO_2$ 、 $TiCl_4 \cdot CH_3COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COCl$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5CO_2C_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot ClCOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_4H_4O$ 等が挙げられる。

また、 $TiCl_3$ ($TiCl_4$ を水素で還元したもの、アルミニウム金属で還元したもの、あるいは有機金属化合物で還元したもの等を含む)、 $TiBr_3$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_2$ 、 $TiCl_2$ 、ジシクロペンタジエニルチタニウムジクロライド、シクロペンタジエニルチタニウムトリクロライド等のチタン化合物の使用

も可能である。

これらのチタン化合物の中でも $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $Ti(OC_2H_5)Cl_3$ 等が好ましく、 $TiCl_4$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ がさらに好ましい。

【0026】

ハロゲンは、上述のマグネシウム及び（又は）チタンのハロゲン化合物から供給されるのが普通であるが、他のハロゲン源、例えば $AlCl_3$ 、 $AlBr_3$ 、 AlI_3 、 $EtAlCl_2$ 、 Et_2AlCl 等のアルミニウムのハロゲン化物や BCl_3 、 BBr_3 、 BI_3 等のホウ素のハロゲン化物、 $SiCl_4$ 、 $MeSiCl_3$ 等のケイ素のハロゲン化物、 PCl_3 、 PCl_5 等のリンのハロゲン化物、 WCl_6 等のタングステンのハロゲン化物、 $MoCl_5$ 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤から供給することもできる。触媒成分中に含まれるハロゲンは、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素又はこれらの混合物であってもよく、特に塩素が好ましい。

【0027】

さらに、この成分（A）固体成分を製造する場合に、任意成分として成分（E）電子供与体を内部ドナーとして使用することもできる。成分（A）を、成分（A2）、または成分（A2）および成分（A3）と接触させてなる場合には、成分（E）電子供与体は成分（A1）に含有されることが好ましい。

この固体成分の製造に利用できる成分（E）電子供与体（内部ドナー）としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸又は無機酸類のエステル類、エーテル類、酸アミド類、酸無水物類のような含酸素電子供与体、アンモニア、アミン、ニトリル、イソシアネートのような含窒素電子供与体、スルホン酸エステルのような含硫黄電子供与体などを例示することができる。

【0028】

より具体的には、（イ）メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、イソプロピルベンジルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1，3-プロパ

ンジオールなどの炭素数1ないし18のアルコール類。

【0029】

(ロ) フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、イソプロピルフェノール、ノニルフェノール、ナフトール、1, 1'-ビ-2-ナフトールなどのアルキル基を有してよい炭素数6ないし25のフェノール類。

【0030】

(ハ) アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、アセチルアセトンなどの炭素数3ないし15のケトン類。

【0031】

(ニ) アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2ないし15のアルデヒド類。

【0032】

(ホ) ギ酸メチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、酢酸セロソルブ、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、ステアリン酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサンカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、安息香酸セロソルブ、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 γ -ブチロラクトン、 α -バレロラクトン、クマリン、フタリドなどの有機酸モノエステル、又は、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジヘプチル、コハク酸ジエチル、2, 3ジエチル-コハク酸ジブチル、2, 3ジイソプロピル-コハク酸ジブチル、酒石酸ジブチル、マレイン酸ジブチル、1, 2-シクロヘキサンカルボン酸ジエチル、炭酸エチレン、ノルボルナンジエニル-1, 2-ジメチルカルボキシラート、シクロプロ

バン-1, 2-ジカルボン酸-n-ヘキシル、1, 1-シクロブタンジカルボン酸ジエチルなどの有機酸多価エステルの炭素数2ないし20の有機酸エステル類。

【0033】

(ヘ) ケイ酸エチル、ケイ酸ブチルなどのケイ酸エステルのような無機酸エステル類。

【0034】

(ト) アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリド、塩化フタロイル、イソ塩化フタロイルなどの炭素数2ないし15の酸ハライド類。

【0035】

(チ) メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテル、2, 2'-ジメトキシ-1, 1'-ビナフタレン、1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘキシル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニル-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 3-ジプロポキシプロパン、1, 3-ジブトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 2, 3-トリメトキシプロパン、1, 1, 1-トリメトキシメチル-エタンなどの炭素数2ないし20のエーテル類、

【0036】

(リ) 酢酸アミド、安息香酸アミド、トルイル酸アミドなどの酸アミド類。

【0037】

(ヌ) メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリブチルアミン、ピペリジン、トリベンジルアミン、アニリン、ピリジン、ピコリン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類。

【0038】

(ル) アセトニトリル、ベンゾニトリル、トルニトリルなどのニトリル類、

【0039】

(ヲ) 2-(エトキシメチル)-安息香酸エチル、2-(*t*-ブトキシメチル)-安息香酸エチル、3-エトキシ-2-フェニルプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-*s*-ブチルプロピオン酸エチル、3-エトキシ-2-*t*-ブチルプロピオン酸エチルなどのアルコキシエステル化合物類。

【0040】

(ワ) 2-ベンゾイル安息香酸エチル、2-(4'-メチルベンゾイル)安息香酸エチル、2-ベンゾイル-4,5-ジメチル安息香酸エチルなどのケトエステル化合物類。

【0041】

(カ) ベンゼンスルホン酸メチル、ベンゼンスルホン酸エチル、*p*-トルエンスルホン酸エチル、*p*-トルエンスルホン酸イソプロピル、*p*-トルエンスルホン酸-*n*-ブチル、*p*-トルエンスルホン酸-*s*-ブチルなどのスルホン酸エステル類等を挙げることができる。これらの電子供与体は、二種類以上用いることもできる。

【0042】

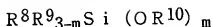
これらの中で好ましいのは有機酸エステル化合物、酸ハライド化合物及びエーテル化合物であり、特に好ましいのはフタル酸ジエステル化合物、酢酸セロソルブエステル化合物、フタル酸ジハライド化合物、コハク酸ジエステル化合物及び脂肪族あるいは芳香族のジエーテル化合物である。

【0043】

2) 成分(A2)

本発明で好ましい態様として使用されるケイ素化合物成分は、下記の式で表さ

れるものである。



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素、 R^{10} は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ を示す。)

【0044】

R^8 が脂肪族炭化水素基である場合は、好ましくは炭素数が3～10の分岐脂肪族炭化水素基であり、 i -プロピル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 i -ヘキシル基、テキリル基等が好ましく挙げられ、なかでも、 t -ブチル基、がより好ましい。また、 R^8 が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4～20、好ましくは5～10であり、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、等が好ましく挙げられ、なかでも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。 R^8 が含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄であり、窒素、酸素がより好ましい。

【0045】

R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素である。より詳しくは、水素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、炭素数は通常1～20、好ましくは1～10の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、 i -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 t -ブチル基、 n -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、が立体規則性を高めるためにより好ましい。

【0046】

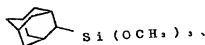
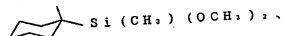
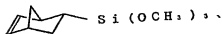
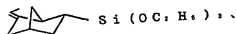
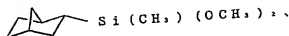
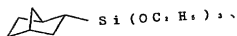
R^{10} は炭化水素基であり、炭素数は通常1～20、好ましくは1～10、より好ましくは1～5であり、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基がより好ましい。

【0047】

本発明で利用できるケイ素化合物成分の具体例は、下記の通りである。(CH₃)₃CSi(CH₃)(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSi(CH(CH₃)₂)(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSi(CH₃)(OC₂H₅)₂、(CH₃)₃CSi(C₂H₅)(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSi(n-C₃H₇)(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSi(n-C₆H₁₃)(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃CSi(CH₃)(OCH₃)₂、(CH₃)(C₂H₅)CHSi(CH₃)(OCH₃)₂、((CH₃)₂CHCH₂)₂Si(OCH₃)₂、(C₂H₅)(CH₃)₂CSi(CH₃)(OCH₃)₂、(C₂H₅)(CH₃)₂CSi(CH₃)(OC₂H₅)₂、(CH₃)₃CSi(OCH₃)₃、(CH₃)₃CSi(OC₂H₅)₃、(CH₃)(C₂H₅)CHSi(OCH₃)₃、(CH₃)₂CH(CH₃)₂CSi(CH₃)(OCH₃)₂、((CH₃)₃C)₂Si(OCH₃)₂、(C₂H₅)(CH₃)₂CSi(OCH₃)₃、(C₂H₅)(CH₃)₂CSi(OC₂H₅)₃、(CH₃)₃CSi(OC(CH₃)₃)(OCH₃)₂、((CH₃)₂CH)₂Si(OCH₃)₂、((CH₃)₂CH)₂Si(OC₂H₅)₂、(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂、(C₅H₉)₂Si(OC₂H₅)₂、(C₅H₉)(CH₃)Si(OCH₃)₂、(C₅H₉)((CH₃)₂CHCH₂)Si(OCH₃)₂、(C₆H₁₁)Si(CH₃)(OCH₃)₂、(C₆H₁₁)₂Si(OCH₃)₂、(C₆H₁₁)((CH₃)₂CHCH₂)Si(OCH₃)₂、((CH₃)₂CHCH₂)((C₂H₅)(CH₃)CH)Si(OCH₃)₂、((CH₃)₂CHCH₂)((CH₃)₂CH)Si(OC₅H₁₁)₂、HC(CH₃)₂C(CH₃)₂Si(CH₃)(OCH₃)₂、HC(CH₃)₂C(CH₃)₂Si(CH₃)(OC₂H₅)₂、HC(CH₃)₂C(CH₃)₂Si(OCH₃)₃、HC(CH₃)₂C(CH₃)₂Si(OC₂H₅)₃、(CH₃)₃CSiH(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSiCl(OCH₃)₂、(CH₃)₃CSiF(OCH₃)₂、

【0048】

【化5】



【0049】

$(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{OC}(\text{CH}_3)_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_4\text{H}_8)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_5\text{H}_{10})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{NC}_9\text{H}_{16})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{HCO}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(4\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(4\text{-C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(4\text{-C}_4\text{H}_9\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{O})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_8)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_9\text{H}_{16}\text{N})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 等を挙げることができる。

【0050】

これらの中で好ましいのは、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{CH}_3)(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_3\text{H}_7)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CSi}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 等が挙げられる。

【0051】

3) 成分(A3)

本発明に好ましく用いられる有機アルミニウム化合物(成分(A3))は固体成分に接触させて用いられる。ここで「接触させて」ということは、接触回数が1回に限られることを意味するのではなく、本発明の効果を損なわない範囲で有機アルミニウム化合物(成分(A3))を繰り返し接触させることを許容する。

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(成分(A3))の具体例としては、 $R^{13}A1R^{14}R^{15}$ または $R^{16}_{2-n}R^{17}AX_n$ (ここで、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} および R^{17} は各々独立に炭素数が1から20の炭化水素基、好ましくは炭素数1~10程度であり、Xは水素またはハロゲンであり、 n は $0 < n < 2$ である。)で表されるものがある。

【0052】

具体的には、(イ)トリイソプロピルアルミニウム、ジイソプロピルメチルアルミニウム、ジイソプロピルエチルアルミニウム、イソプロピルジメチルアルミニウム、イソプロピルジエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジイソブチルメチルアルミニウム、ジイソブチルエチルアルミニウム、ジイソブチルプロピルアルミニウム、イソブチルジメチルアルミニウム、イソブチルジエチルアルミニウム、イソブチルジプロピルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、ジsec-ブチルメチルアルミニウム、ジsec-ブチルエチルアルミニウム、ジsec-ブチルプロピルアルミニウム、sec-ブチルジメチルアルミニウム、sec-ブチルジエチルアルミニウム、sec-ブチルジプロピルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、ジtert-ブチルメチルアルミニウム、ジtert-ブチルエチルアルミニウム、ジtert-ブチルプロピルアルミニウム、tert-ブチルジメチルアルミニウム、tert-ブチルジエチルアルミニウム、tert-ブチルジプロピルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム等のアルキルアルミニウム、

【0053】

(ロ)ジメチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジプロピルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウム

モノクロライド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-sec-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-tert-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジメチルアルミニウムモノプロマイド、ジエチルアルミニウムモノプロマイド、ジプロピルアルミニウムモノプロマイド、ジイソプロピルアルミニウムモノプロマイド、ジブチルアルミニウムモノプロマイド、ジ-sec-ブチルアルミニウムモノプロマイド、ジ-tert-ブチルアルミニウムモノプロマイドなどのアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジ-n-オクチルアルミニウムハイドライド等のアルキルアルミニウムハイドライドが挙げられる。

【0054】

これらの中で好ましいのはトリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-sec-ブチルアルミニウム、トリ-tert-ブチルアルミニウム、またはジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソプロピルアルミニウムモノクロライド、ジブチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-sec-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジ-tert-ブチルアルミニウムモノクロライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、およびジイソブチルアルミニウムハイドライドである。

【0055】

さらに、本発明の成分(A)の製造においては、上記の成分の他に任意成分を含んでもよいことは前記の通りであるが、そのような任意成分として適当なものとしては以下の化合物を挙げることができる。

(a) ビニルシラン化合物

ビニルシラン化合物としては、モノシラン(SiH_4)中の少なくとも一つの水素原子がビニル基($\text{CH}_2=\text{CH}-$)に置き換えられ、そして残りの水素原子のうちのいくつか、ハロゲン(好ましくはCl)、アルキル基(好ましくは炭素数1~12の炭化水素基)、アリール基(好ましくはフェニル基)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~12のアルコキシ基)、その他で置き換えられた構造

を示すものである。

【0056】

より具体的には、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}(\text{CH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiH}(\text{Cl})(\text{CH}_3)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{SiCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})(\text{CH}_3)_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}=\text{CH}_2)$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiH}_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{SiCl}_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ 等を例示することができる。

【0057】

(b) 周期律表第Ⅰ～ⅡⅡ族金属の有機金属化合物

周期律表第Ⅰ族～第ⅡⅡ族金属の有機金属化合物を使用することも可能である。本発明で使用する周期律表第Ⅰ族～第ⅡⅡ族金属の有機金属化合物は、少なくとも一つの有機基-金属結合を持つ。その場合の有機基としては、炭素数1～20程度、好ましくは1～6程度のヒドロカルビル基が代表的である。原子価の少なくとも一つが有機基で充足されている有機金属化合物の金属の残りの原子価（もしそれがあれば）は、水素原子、ハロゲン原子、ヒドロカルビルオキシ基（ヒドロカルビル基は、炭素数1～20程度、好ましくは1～6程度）、あるいは酸素原子を介した当該金属（具体的には、メチルアルモキシサンの場合の $-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-$ ）その他で充足される。

【0058】

このような有機金属化合物の具体例を挙げれば、(イ)メチルリチウム、n-ブチルリチウム、第三ブチルリチウム等の有機リチウム化合物、(ロ)ブチルエチルマグネシウム、ジブチルマグネシウム、ヘキシルエチルマグネシウム、ブチ

ルマグネシウムクロライド、第三ブチルマグネシウムブロマイド等の有機マグネシウム化合物、(ハ) ジエチル亜鉛、ジブチル亜鉛等の有機亜鉛化合物がある。

【0059】

上記任意成分 (a) 及び (b) は、一種又は二種以上を組み合わせる使用することができる。またこの時、 $TiCl_4$ 等のチタンのハロゲン化合物、 WCl_6 等のタングステンのハロゲン化物、 $MoCl_5$ 等のモリブデンのハロゲン化物といった公知のハロゲン化剤を共存させてもよい。これらの任意成分を使用すると、本発明の効果はより大きくなる。

【0060】

成分 (A) の製造

成分 (A) は、成分 (A) を構成する各成分を、又は必要により前記任意成分を段階的にあるいは一時的に相互に接触させて、その中間及び／又は最後に有機溶媒、例えば炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒で洗浄することによって製造することができる。

その場合に、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体生成物 (A1) を先ず製造し、それを前記一般式の (A2) ケイ素化合物成分と (A3) 有機アルミニウムを同時あるいは順次接触させる方式 (いわば逐次法) によることもできるし、チタン、マグネシウム及びハロゲンを必須成分とする固体生成物をつくる過程で既にこの (A2) ケイ素化合物成分を存在させることによって一挙に成分 (A) を製造する方式 (いわば一段法) によることも可能である。好ましい方式は前者である。

【0061】

前記の成分 (A) を構成する各成分の接触条件は、酸素の不存在下で実施する必要があるものの、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の条件が好ましい。接触温度は、 $-50 \sim 200^{\circ}C$ 程度、好ましくは $0 \sim 100^{\circ}C$ である。接触方法としては、回転ボールミル、振動ミル、ジェットミル、媒体攪拌粉碎機などによる機械的な方法、不活性希釈剤の存在下に攪拌により接触させる方法などがある。このとき使用する不活性希釈剤としては、脂肪族又は芳香族の炭化水素及びハロ炭化水素、ポリシロキサン等が挙げられる

【0062】

成分(A)を構成する各成分使用量の量比は本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には、次の範囲内が好ましい。チタン化合物の使用量は、使用するマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.0001~1000の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲内である。ハロゲン源としてそのための化合物を使用する場合は、その使用量はチタン化合物及び(又は)マグネシウム化合物がハロゲンを含む、含まないにかかわらず、使用するマグネシウムの使用量に対してモル比で0.01~1000の範囲内がよく、好ましくは0.1~100の範囲内である。成分(A2)のケイ素化合物成分の使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するケイ素の原子比(ケイ素/チタン)で0.01~1000、好ましくは0.1~100の範囲内である。成分(A3)の有機アルミニウムの使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するアルミニウムの原子比(アルミニウム/チタン)で0.1~100 mol/molが一般的であり、好ましくは、Al/Ti=1~50 mol/molの範囲内である。

【0063】

任意成分としてのビニルシラン化合物を使用するときのその使用量は、成分(A1)を構成するチタン成分に対するモル比で、0.001~1000の範囲内がよく、好ましくは0.01~100の範囲内である。任意成分としての有機金属化合物を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001~100の範囲内がよく、好ましくは0.01~10の範囲内である。任意成分としての電子供与体を使用するときのその使用量は、前記のマグネシウム化合物の使用量に対してモル比で0.001~10の範囲内がよく、好ましくは0.01~5の範囲内である。

【0064】

成分(A)は必要により電子供与体等の他成分を用いて、例えば以下のような製造方法によって製造される。

(イ) ハロゲン化マグネシウムと必要に応じて電子供与体、チタン含有化合物及

び／又はケイ素化合物成分を接触させる方法。

(ロ) アルミナ又はマグネシアをハロゲン化リン化合物で処理し、それにハロゲン化マグネシウム、電子供与体、チタンハロゲン含有化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させる方法。

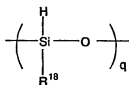
(ハ) ハロゲン化マグネシウムとチタンテトラアルコキシド及び特定のポリマーケイ素化合物成分を接触させて得られる固体成分に、チタンハロゲン化合物及び／又はケイ素のハロゲン化合物を接触させた反応生成物を不活性有機溶媒で洗浄後、ケイ素化合物成分を接触させるか、又は、各々別に接触させる方法。

【0065】

このポリマーケイ素化合物としては、下式〔9〕で示されるものが適当である。

【0066】

【化6】



【0067】

(ここで、R¹⁸は炭素数1～10程度の炭化水素基であり、qはこのポリマーケイ素化合物の粘度が1～100センチストークス程度となるような重合度を示す。) 具体的には、メチルヒドロジェンポリシロキサン、エチルヒドロジェンポリシロキサン、フェニルヒドロジェンポリシロキサン、シクロヘキシルヒドロジェンポリシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン等が好ましい。

【0068】

(二) マグネシウム化合物をチタンテトラアルコキシド及び／又は電子供与体で溶解させて、ハロゲン化剤又はチタンハロゲン化合物で析出させた固体成分に、チタン化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

【0069】

(ホ) グリニャール試薬等の有機マグネシウム化合物をハロゲン化剤、還元剤等と作用させた後、これに必要に応じて電子供与体を接触させ、次いでチタン化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

【0070】

(ヘ) アルコキシマグネシウム化合物にハロゲン化剤及び／又はチタン化合物を電子供与体の存在下もしくは不存在下に接触させ、次いでチタン化合物及び／又はケイ素化合物成分を接触させるか又は、各々別に接触させる方法。

【0071】

これらの製造方法の中でも (イ)、(ハ)、(ニ) 及び (ヘ) が好ましい。成分 (A) は、その製造の中間及び／又は最後に不活性有機溶媒、例えば脂肪族又は芳香族炭化水素溶媒 (例えば、ヘキサン、ヘプタン、トルエン、シクロヘキサン等)、あるいはハロゲン化炭化水素溶媒 (例えば、塩化-n-ブチル、1, 2-ジクロロエチレン、四塩化炭素、クロルベンゼン等) で洗浄することができる。

【0072】

本発明で使用する成分 (A) としては、ビニル基含有化合物、例えばオレフィン類、ジエン化合物、スチレン類等を接触させて重合させることからなる予備重合工程を経たものとして使用することもできる。予備重合を行う際に用いられるオレフィン類の具体例としては、例えば炭素数2~20程度のもの、具体的にはエチレン、プロピレン、1-ブテン、3-メチルブテン-1、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチルペンテン-1、1-オクテン、1-デセン、1-ウンデセン、1-エイコセン等があり、ジエン化合物の具体例としては、1, 3-ブタジエン、イソプレン、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、2, 4-ペンタジエン、2, 6-オクタジエン、cis-2, trans-4-ヘキサジエン、trans-2, trans-4-ヘキサジエン、1, 3-ヘプタジエン、1, 4-ヘプタジエン、1, 5-ヘプタジエン、1, 6-ヘプタジエン、2, 4-ヘプタジエン、ジシクロペンタジエン、1, 3-シクロヘキサジエン、1, 4-シクロヘキサジエン、シク

ロペンタジエン、1, 3-シクロヘプタジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、p-ジビニルベンゼン、m-ジビニルベンゼン、o-ジビニルベンゼン、ジシクロペンタジエン等がある。また、スチレン類の具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルベンゼン、クロルスチレン等がある。

【0073】

成分(A1)中のチタン成分と上記のビニル基含有化合物の反応条件は、本発明の効果が認められるかぎり任意のものでありうるが、一般的には次の範囲内が好ましい。ビニル基含有化合物の予備重合量は、チタン固体成分1グラムあたり0.001~100グラム、好ましくは0.1~50グラム、さらに好ましくは0.5~10グラムの範囲内である。予備重合時の反応温度は-150~150℃、好ましくは0~100℃である。そして、「本重合」、すなわち α -オレフィンの重合のときの重合温度よりも低い重合温度が好ましい。反応は、一般的に攪拌下に行うことが好ましく、そのときヘキサン、ヘプタン等の不活性溶媒を存在させることもできる。また、成分(A1)、成分(A2)及び成分(A3)の接触時に予備重合を行うこともできる。

【0074】

(2)有機アルミニウム化合物(成分(B))

本発明で用いられる有機アルミニウム化合物(成分(B))としては、 $R^{19}_3\text{-rAlX}_r$ 、 $R^{20}_{3-s}Al(OR^{21})_s$ (ここで、 R^{19} 及び R^{20} は炭素数1~20の炭化水素基又は水素原子であり、 R^{21} は炭化水素基であり、Xはハロゲンであり、r及びsはそれぞれ $0 \leq r < 3$ 、 $0 < s < 3$ である。)で表されるものがある。

【0075】

具体的には、(イ)トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウム、トリ-n-デシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、(ロ)ジエチルアルミニウムモノクロライド、ジイソブチルアルミニウムモノクロライド、エチルアルミニウムセスキクロライド、エチルアルミニウムジク

ロライドなどのアルキルアルミニウムハライド、(ハ) ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド、(ニ) ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのアルキルアルミニウムアルコキシド等が挙げられる。また上記に類似する化合物として酸素原子あるいは窒素原子を介して2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物を用いることもできる。具体的には(ホ) $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)_2Al(C_2H_5)_2$ 、メチルアルモキシサン、イソブチルアルモキシサン、メチルイソブチルアルモキシサン等が挙げられる。

【0076】

これら(イ)～(ホ)の有機アルミニウム化合物に他の有機金属化合物、例えば $R^{22}_{3-t}Al(OR^{23})_t$ (ここで、 R^{22} 及び R^{23} は同一又は異なってもよい炭素数1～20の炭化水素基であり、 t は $0 < t \leq 3$ である。)で表されるアルミニウムアルコキシドを併用することもできる。例えば、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドの併用、ジエチルアルミニウムモノクロライドとジエチルアルミニウムエトキシドとの併用、エチルアルミニウムジクロライドとエチルアルミニウムジエトキシドとの併用、トリエチルアルミニウムとジエチルアルミニウムエトキシドとジエチルアルミニウムモノクロライドとの併用等が挙げられる。

【0077】

成分(B)の有機アルミニウム化合物と成分(A)の固体触媒成分中のチタン成分との割合は、 $Al/Ti = 1 \sim 1000$ モル/モルが一般的であり、好ましくは、 $Al/Ti = 10 \sim 500$ モル/モルの割合で使用される。

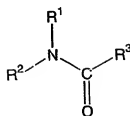
【0078】

(3) $C(=O)N$ 結合含有化合物(成分(C))

本発明で用いられる $C(=O)N$ 結合含有化合物が以下の化合物から選ばれることが好ましい。(ここで $R^1 \sim R^7$ は炭素数1つ以上の脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、任意の $R^1 \sim R^3$ 及び任意の $R^4 \sim R^7$ が連結された環状構造を有してもよい。)

【0079】

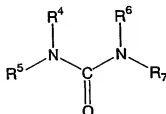
【化7】



【1】

【0080】

【化8】



【2】

【0081】

R¹~R⁷が脂肪族炭化水素基あるいは脂環式炭化水素基からなる場合、炭素数1から20、より好ましくは1から10のアルキル基、シクロアルキル基等の構造的に嵩が小さい置換基であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、ビニル基、アリル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、が挙げられ、とりわけ、メチル基、エチル基、n-プロピル基が好ましい。R¹~R⁷が芳香族炭化水素基からなる場合、炭素数6から20、より好ましくは6から12の置換基のない芳香族炭化水素基等の置換基であることが好ましい。これらの置換基は、環構造の歪みによりカルボニル基がより配位しやすい特性をもつものと考えられ好ましい。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、インデニル基、フルオレニル基が挙げられ、とりわけ、フェニル基、ビフェニル基、イン

デニル基が好ましい。R¹~R⁷に含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄であり、窒素、酸素がより好ましい。また、任意のR¹~R³及び任意のR⁴~R⁷が連結された環状構造を形成してもよく、好ましくは、R¹とR²、R¹とR³、R⁴とR⁵、R⁴とR⁶またはR⁶とR⁷が連結された環状構造を形成すること、より好ましくはR¹とR³、R⁴とR⁶が連結された環状構造を形成することが好適である。とりわけ好ましくは、成分(C)がウレア化合物であり、R⁴とR⁶、R⁵とR⁷が同じ飽和炭素水素基であるか、またはR⁴とR⁶が環状構造を形成することが望ましい。

【0082】

具体的には、次に示すアミド化合物、ウレア化合物を例示することができる。

(イ) N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、N, N-ジメチルベンズアミド、N-メチル-N-フェニルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、1-メチル-2-ピペリジノン、などのアミド化合物。(ロ) テトラメチルウレア、テトラエチルウレア、テトラブチルウレア、N, N'-ジメチル-N, N'-ジフェニルウレア、ビス(テトラメチレン)ウレア、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジアセチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン、1, 3-ジメチル-バルビツール酸などのウレア化合物等を挙げることができる。

【0083】

これらのC(=O)N結合含有化合物の中でもN, N-ジメチルプロピオンアミド、1-メチル-2-ピロリジノン、テトラメチルウレア、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンが好ましく、とりわけテトラメチルウレア、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノンが好ましい。

【0084】

これらのC(=O)N結合含有化合物はN原子含有のために全体の嵩が小さくなり、さらにカルボニル基が非晶性成分を生成する活性点に配位し、選択的に被

毒することができる。そのためカルボニル基近傍の $R^1 \sim R^7$ は構造的に嵩が小さいか、あるいは環構造の歪みによりカルボニル基がより配位しやすい構造が優れた効果を発現すると推定される。

【0085】

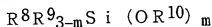
またこれらの $C(=O)N$ 結合含有化合物は、二種類以上用いることもできる。

成分(C)の $C(=O)N$ 結合含有化合物と成分(B)の有機アルミニウム化合物との割合は、有機アルミニウム化合物の使用量に対してモル比で0.001～1の範囲内がよく、好ましくは0.005～0.5の範囲内である。

【0086】

(4) ケイ素化合物成分または少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物(成分(D))

本発明で好ましく用いられる成分(D)ケイ素化合物成分または少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物であり、ケイ素化合物成分は、下記の式で表される。



(ここで、 R^8 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基であり、 R^9 は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素であり、 R^{10} は炭化水素基であり、 m は $1 \leq m \leq 3$ を示す。)

【0087】

R^8 が脂肪族炭化水素基である場合は、炭素数が通常3～20、好ましくは3～10の分岐脂肪族炭化水素基であり、 i -プロピル基、 i -ブチル基、 t -ブチル基、 i -ヘキシル基等が好ましく挙げられ、なかでも、 t -ブチル基、がより好ましい。また、 R^8 が環状脂肪族炭化水素基である場合の炭素数は通常4～20、好ましくは5～10であり、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、等が好ましく挙げられ、なかでも、シクロペンチル基、シクロヘキシル基がより好ましい。 R^8 が含有可能なヘテロ原子としては窒素、酸素、ケイ素、リン、硫黄であり、窒素、酸素がより好ましい。

【0088】

R⁹は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、ヘテロ原子含有炭化水素基、ハロゲン又は水素である。より詳しくは、水素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン基、炭素数は通常1~20、好ましくは1~10であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、i-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、t-ブチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、がより好ましい。

【0089】

R¹⁰は炭化水素基であり、炭素数は通常1~20、好ましくは1~10、より好ましくは1~5であり、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基等が好ましく挙げられ、なかでも、メチル基、エチル基がより好ましい。

成分(D)のケイ素化合物成分と、成分(A2)のケイ素化合物成分は、同じ群から選ばれるものであり、同一であっても異なってもよい。

【0090】

成分(D)の少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物は、成分(A)固体触媒成分及び成分(A1)固体成分に、電子供与体として好適に使用されるジエーテル化合物と同じ群から選ばれるものであり、同一であっても異なってもよい。

【0091】

具体的には、1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジメチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジイソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-イソブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-イソプロピル-2-s-ブチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-メチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2-t-ブチル-2-イソプロピル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロペンチル-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジシクロヘ

キシルー-1, 3-ジメトキシプロパン、2, 2-ジフェニルー-1, 3-ジメトキシプロパン、1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2-ジメチルー-1, 3-ジエトキシプロパン、1, 3-ジプロポキシプロパン、1, 3-ジブトキシプロパン、2, 2-ジイソプロピルー-1, 3-ジエトキシプロパン、2, 2'-ジメトキシルー-1, 1'-ビナフタレン、1, 2, 3-トリメトキシプロパン、1, 1, 1-トリメトキシメチルーエタン、などが挙げられる。

【0092】

成分(D)のケイ素化合物成分または少なくとも2つのエーテル結合を有する化合物と成分(B)の有機アルミニウム化合物成分との割合は、有機アルミニウム化合物成分の使用量に対してモル比で0.01~10の範囲内がよく、好ましくは0.05~1の範囲内である。

【0093】

〈 α -オレフィン重合〉

本発明の α -オレフィン重合は、炭化水素溶媒を用いるスラリー重合、実質的に溶媒を用いない液相無溶媒重合又は気相重合に適用される。スラリー重合の場合の重合溶媒としては、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素溶媒が用いられる。採用される重合方法は、連続式重合、回分式重合又は多段式重合等いかなる方法でもよい。重合温度は、通常30~200℃程度、好ましくは50~150℃であり、そのとき分子量調節剤として水素を用いることができる。

【0094】

本発明の触媒系で重合する α -オレフィンとは、一般式 $R^{24}-CH=CH_2$ (ここで、 R^{24} は炭素数1~20の炭化水素基であり、分枝基を有してもよい。)で表されるものである。具体的には、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1などの α -オレフィン類がある。これらの α -オレフィンの単独重合のほかに、 α -オレフィンと共重合可能なモノマー(例えば、エチレン、 α -オレフィン、ジエン類、ステレン類等)との共重合も行うことができる。これらの共重合性モノマーはランダム共重合においては15重量%まで、ブロック共重合においては50重量%まで使用することができる。

【0095】

〈 α -オレフィン重合体〉

本発明により重合される α -オレフィン重合体は、非晶性成分が極めて少なく高い立体規則性を有し、臭いや色相も良好であることを特徴とするものである。特にバルク重合にて製造される α -オレフィン重合体は、非晶性成分として冷キシレン可溶分(CXS)が好ましくは1重量%以下、より好ましくは0.1~1重量%、さらに好ましくは0.2~0.7重量%である。ここでCXSは、試料(約5g)を140℃のキシレン(300ml)中に一度完全に溶解させてから、23℃に冷却し、12時間放置した後に濾過し、濾液をエバポレータを用いて蒸発乾固して、110℃で2時間減圧乾燥した後、常温まで放冷してその重量を測定することにより求められる。

【0096】

さらにスラリー重合にて製造される α -オレフィン重合体は、非晶性成分としてアタック量が好ましくは1.2重量%以下、より好ましくは0.1~0.9重量%、さらに好ましくは0.1~0.5重量%である。ここでアタック量は、スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られるポリマースラリーを濾過により分離し、濾過液を乾燥して得られるポリマーの量を測定し、濾過液中に溶解しているポリマー量の全ポリマー量に対する割合を算出し、これをアタック量(重量%)とする。

【0097】

立体規則性として沸騰ヘプタン不溶分(II)は、好ましくは97重量%以上、より好ましくは97~99.5重量%、さらに好ましくは98~99.5重量%、特に好ましくは98.5~99.5重量%である。

【0098】

バルク重合にて製造される α -オレフィン重合体は、立体規則性として沸騰ヘプタン不溶分(II)が好ましくは97重量%以上、より好ましくは97~99.5重量%、さらに好ましくは98~99.5重量%、特に好ましくは98.5~99.5重量%である。ここでIIは、沸騰ヘプタンによるソックスレー抽出を3時間行ない、その抽出残の割合を測定することにより求められる。

【0099】

さらにスラリー重合にて製造される α -オレフィン重合体は、立体規則性として製品II (T-II) が好ましくは95重量%以上、より好ましくは96~99.5重量%、さらに好ましくは97.5~99.5重量%である。ここでT-IIは、スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥しこの部分の沸騰ヘプタン不溶分の量を測定する。全ポリマー量として濾過液に溶解しているアタックPP量を考慮にいれてポリマースラリー中の全ポリマー量を算出し、沸騰ヘプタン不溶分量の全ポリマー量に対する割合を求め、これを全製品II (T-II) とする。

【0100】

本発明により重合される α -オレフィン重合体は、非晶性成分が極めて少なく高い立体規則性を有することから、密度が高く、剛性及び耐熱性も高く、優れた特性を有するものである。

またこの α -オレフィン重合体は、収率も高く製造され、高剛性化や高耐熱性化が要求される自動車部品、家電部品、包装材料などの用途に好適に用いることができる。

【0101】

【実施例】

以下、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

本発明における各物性値の測定方法及び装置を以下に示す。

【0102】

1) MFR

装置：タカラ社製 メルトインデクサー

測定方法：JIS-K6921に基づき、230℃、21.18Nの条件で評価した。

2) ポリマー嵩密度

パウダー試料の嵩密度をASTM D1895-69に準ずる装置を使用し測

定した。

3) 冷キシレン可溶分 [CXS]

測定方法: 試料(約5g)を140℃のキシレン(300ml)中に一度完全に溶解させてから、23℃に冷却し、12時間放置した後に濾過し、濾液をエバポレータを用いて蒸発乾固して、110℃で2時間減圧乾燥した後、常温まで放冷してその重量を測定することによってCXSを求めた。

4) アタック量

スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、濾過液を乾燥して得られるポリマーの量を測定し、濾過液中に溶解しているポリマー量の全ポリマー量に対する割合を算出し、これをアタック量(重量%)とした。

5) 沸騰ヘプタン不溶分 [I I]

沸騰ヘプタン不溶分(以下「I I」と略記する)は、沸騰ヘプタンによるソックスレー抽出を3時間行ない、その抽出残の割合をI Iとした。

6) 全製品 I I [T-I I]

スラリー重合により製造された α -オレフィン重合体において、重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥しこの部分の沸騰ヘプタン不溶分の量を測定する。全ポリマー量として濾過液に溶解しているアタックPPの量を考慮にいれてポリマースラリー中の全ポリマー量を算出し、沸騰ヘプタン不溶分量の全ポリマー量に対する割合を求め、これを全製品 I I (T-I I)とした。

[0103]

実施例-1

[成分(A)の製造]

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いで $MgCl_2$ を0.4モル、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗

浄した。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.06モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄ 0.1モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにフタル酸クロライド0.006モルを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄ 2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄ 2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分(A1)とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

さらに、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂ 1.2ミリリットル、Al(C₂H₅)₃ 1.7グラムを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

【0104】

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積3.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブを真空中で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分(B)としてAl(C₂H₅)₃を550ミリグラム、成分(C)としてテトラメチルウレアを56ミリグラム及び水素を5000ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを1000グラム導入して、内部温度を75℃に合わせた後に、上記で製造した成分(A)を7ミリグラム圧入して、プロピレンを重合させた。1時間後にエタノールを10ミリリットル圧入して重合を終了し、得られたポリマーを回収し乾燥させた。その結果、238.5(g)のポリマーが得られた。得

られたポリマーは、 $MFR=23$ (g/10分)、ポリマー嵩密度 $=0.48$ (g/cc)、 $CXS=0.7$ (wt%) であった。

【0105】

実施例-2

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを55ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、205.8 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、 $MFR=23$ (g/10分)、ポリマー嵩密度 $=0.48$ (g/cc)、 $CXS=0.6$ (wt%) であった。

【0106】

実施例-3

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6, -テトラヒドロ-2 (1H) -ピリミジノンを61ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、225.6 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、 $MFR=23$ (g/10分)、ポリマー嵩密度 $=0.48$ (g/cc)、 $CXS=0.8$ (wt%) であった。

【0107】

実施例-4

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりにN, N-ジメチルプロピオンアミドを49ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、280.3 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、 $MFR=32$ (g/10分)、ポリマー嵩密度 $=0.46$ (g/cc)、 $CXS=0.9$ (wt%) であった。

【0108】

実施例-5

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりにN, N'-ジメチル-N, N'-ジフェニルウレアを116ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、256.0 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、 $MFR=30$ (g/10分)、ポリマー嵩密度 $=0.48$ (g/

c c)、CXS=0.9 (wt%) であった。

【0109】

実施例-6

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに1,3-ジアセチル-2-イミダゾリジノンを82ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、219.7 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=31 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48 (g/cc)、CXS=0.9 (wt%) であった。

【0110】

比較例-1

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアを使用しない以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、308.2 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=34 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48 (g/cc)、CXS=1.4 (wt%) であった。

【0111】

比較例-2

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアを使用しないで、成分(D)として(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂を80ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、291.3 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=31 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47 (g/cc)、CXS=1.1 (wt%) であった。

【0112】

比較例-3

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに炭酸メチルを43ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、102.3 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=32 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48 (g/cc)、CXS=0.9 (wt%) であった。

【0113】

比較例-4

実施例-1の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに2, 2-ジイソプロビル-1, 3-ジメトキシプロパンを91ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、203.7(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=39(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.46(g/cc)、CXS=0.8(wt%)であった。

【0114】

【表1】

	成分(C) C(=O)N結合含有 有機化合物	成分(D) ケイ素化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	I I wt%	密度 g/cc
実施例-1	テトラメチルウレア	なし	238.5	23	0.48	0.7	98.1	0.9092
実施例-2	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	なし	206.8	23	0.48	0.6	97.7	0.9092
実施例-3	1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン	なし	226.6	23	0.48	0.8	98.6	0.9087
実施例-4	N,N-ジメチルプロピオンアミド	なし	280.3	32	0.46	0.9	98.5	0.9090
実施例-5	N,N'-ジメチル-N,N'-ジフェニルウレア	なし	256.0	30	0.48	0.9	98.1	0.9092
実施例-6	1, 3-ジアセチル-2-イミダゾリジノン	なし	219.7	31	0.48	0.9	98.5	0.9090
比較例-1	なし	なし	308.2	34	0.48	1.4	96.0	0.9084
比較例-2	なし	($t-C_4H_9$) Si(CH ₃) ₂ (OCH ₃) ₂	291.3	31	0.47	1.1	98.2	0.9085
比較例-3	炭酸メチル	なし	102.9	32	0.48	0.9	98.2	0.9088
比較例-4	なし	2, 2-ジイソプロビル-1, 3-ジメトキシプロパン	203.7	39	0.46	0.8	97.2	0.9084

【0115】

実施例-7

【成分(A)の製造】

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したn-ヘプタン 200ミリリットルを導入し、次いでMgCl₂を0.4モル、Ti(O-n-C₄H₉)₄を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を4

8ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分をn-ヘプタンで洗浄した。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分をMg原子換算で0.06モル導入した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルにSiCl₄ 0.1モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、70℃で3時間反応させた。

応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いでn-ヘプタン25ミリリットルに酢酸ブチルセロソルブ0.006モルを混合して、70℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で1時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで洗浄した。次いで、TiCl₄ 2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、TiCl₄ 2.5モルを導入して90℃で3時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分(A1)とした。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(t-C₄H₉)Si(n-C₃H₇)(OCH₃)₂ 1.5ミリリットル、Al(C₂H₅)₃ 1.7グラムを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.2重量%であった。

【0116】

[プロピレンの重合]

成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)のテトラメチルウレアに代わりにテトラエチルウレアを83ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、272.3(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=31(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CXS=0.9(wt%)であった。

【0117】

実施例-8

〔成分 (A) の製造〕

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン 100 ミリリットルを導入し、次いで $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 10 グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、 TiCl_4 20 ミリリットルを導入し、90℃に昇温してフタル酸ジ-*n*-ブチル 2.5 ミリリットルを導入し、さらに 110℃に昇温して 3 時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いで TiCl_4 20 ミリリットル及びトルエン 100 ミリリットルを導入し、110℃で 2 時間反応させた。反応終了後、*n*-ヘプタンで充分に洗浄して、更に、 TiCl_4 20 ミリリットル及びトルエン 100 ミリリットルを導入し、110℃で 2 時間反応させた。反応終了後、*n*-ヘプタンで充分に洗浄して成分 (A) を製造するための固体成分 (A1) とした。このもののチタン含量は 2.7 重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製した *n*-ヘプタンを 50 ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を 5 グラム導入し、 $(\text{C}_5\text{H}_9)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 1.5 ミリリットル及び $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 1.7 グラムを 30℃で 2 時間接触させた。接触終了後、*n*-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分 (A) を得た。このもののチタン含量は、2.3 重量%であった。

【0118】

〔プロピレンの重合〕

成分 (A) として上記の成分を用い、成分 (C) のテトラメチルウレアに代わりに 1-メチル-2-ピロリジノン を 48 ミリグラム使用した以外は実施例-1 と全く同様に行った。その結果、238.5 (g) のポリマーが得られた。得られたポリマーは、 $\text{MFR} = 10$ (g/10 分)、ポリマー嵩密度 = 0.48 (g/cc)、 $\text{CXS} = 1.0$ (wt%) であった。

【0119】

実施例-9

〔成分 (A) の製造〕

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素したトルエン 100 ミリリットルを導入し、次いで $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 10 グラムを導入し懸濁状態とした。次

いで、 TiCl_4 20ミリリットルを導入し、90℃に昇温して2, 2-ジイソプロビル-1, 3-ジメトキシプロパン2.5ミリリットルを導入し、さらに110℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いで TiCl_4 20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、*n*-ヘプタンで十分に洗浄して、更に、 TiCl_4 20ミリリットル及びトルエン100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、*n*-ヘプタンで十分に洗浄して成分(A)を製造するための固体成分(A1)とした。このもののチタン含量は2.7重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製した*n*-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、 $(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ 2.7ミリリットル及びA1 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 1.7グラムを30℃で2時間接触させた。接触終了後、*n*-ヘプタンで十分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

【0120】

[プロピレンの重合]

成分(A)として上記の成分を用い、成分(C)のテトラメチルウレアに代わりにビス(テトラメチレン)ウレアを81ミリグラム使用した以外は実施例-1と全く同様に行った。その結果、205.8(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=15(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=0.7(wt%)であった。

【0121】

【表 2】

	成分 (C) C (=O) N 結合含有 有機化合物	収量 g	MFR g/10分	高密度 g/cc	CXS wt%	I I wt%	密度 g/cc
実施例-7	テトラエチルウレア	272.3	31	0.48	0.9	97.0	0.9087
実施例-8	1-メチル-2-ピロ リジノン	238.5	10	0.48	1.0	97.9	0.9038
実施例-9	ビス (テトラメチレン) ウレア	205.8	15	0.47	0.7	97.1	0.9092

【0122】

実施例-10

[プロピレンブロック共重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積 3.0 リットルのステンレス鋼製オートクレープを真空下で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分 (B) として A1 (C_2H_5)₃ を 550 ミリグラム、成分 (C) としてテトラメチルウレアを 56 ミリグラム及び水を 10000 ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを 1000 グラム導入して、内部温度を 75℃ に合わせた後に、実施例-1 の成分 (A) を 7 ミリグラム圧入して、プロピレンを重合させた。1 時間後にプロピレン及び水を充分バージして第 1 段階での重合を終わらせた。第 1 段階でのポリマー収量は 219.3 (g) であった。精製窒素流通下で 20 g 抜き出した。次いで攪拌しながら 80℃ まで昇温し、昇温後にプロピレンガスとエチレンガスを全重合圧力が 2.0 MPa になるよう装入し、第 2 段階の重合開始とした。全重合圧力が 2.0 MPa で一定になるようプロピレンとエチレンの混合ガスを供給しながら、80℃ で 20 分重合を行った。ここでプロピレン/ (プロピレン+エチレン) 比は平均 45.3 モル% であった。

その後、混合ガスをバージして重合を終了した。得られたプロピレンブロック共重合体のポリマー収量は 236.2 (g) であり、第 2 段階重合体の含量は 16 wt%、MFR=32 (g/10 分)、ポリマー高密度=0.48 (g/cc) であった。また、第 1 段階で得られたポリマーの MFR=95 (g/10 分)、ポリマー高密度=0.47 (g/cc)、CXS=0.8 (wt%)、I I=97.27 (wt%) 密度=0.9101 (g/cc) であった。

【0123】

実施例-11

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積3.0リットルのステンレス鋼製オートクレーブを真空下で加熱乾燥し、室温まで冷却してプロピレン置換した後、成分(B)としてA1(C₂H₅)₃を550ミリグラム、成分(C)としてテトラメチルウレアを56ミリグラム、成分(D)とし(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂を80ミリグラム及び水素を5000ミリリットル導入し、次いで液体プロピレンを1000グラム導入して、内部温度を75℃に合わせた後に、実施例-1で製造した固体成分(A1)を7ミリグラム圧入して、プロピレンを重合させた。1時間後にエタノールを10ミリリットル圧入して重合を終了し、得られたポリマーを回収し乾燥させた。その結果、215.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=15(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.49(g/cc)、CXS=0.9(wt%)であった。

【0124】

実施例-12

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンを55ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、219.8(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=11(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CXS=0.7(wt%)であった。

【0125】

実施例-13

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに1,3-ジメチル-3,4,5,6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジンを61ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、206.5(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=11(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CXS=0.8(wt%)であった。

【0126】

実施例-14

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりにN, N-ジメチルプロピオンアミドを49ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、215.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=13(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CXS=0.8(wt%)であった。

【0127】

実施例-15

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン55ミリグラム使用、成分(D)とし($t\text{-C}_4\text{H}_9$)Si(CH₃)(OCH₃)₂の代わりに2, 2-ジイソプロピル1, 3-ジメトキシプロパンを104ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、154.3(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=32.5(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.48(g/cc)、CXS=0.7(wt%)であった。

【0128】

比較例-5

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアを使用しなかった以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、204.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=25(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=1.5(wt%)であった。

【0129】

比較例-6

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに酢酸メチルを36ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、208.8(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=40(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.46(g/cc)、CXS=1.5(wt%)であった。

【0130】

比較例-7

実施例-11の成分(C)のテトラメチルウレアの代わりに1, 2-ジメトキシエタンを43ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、95.2(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=35(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.44(g/cc)、CXS=6.1(wt%)であった。

【0131】

【表3】

	成分(C) C(=O)N結合含有有機化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	1 I wt%	密度 g/cc
実施例-11	テトラメチルウレア	215.2	15	0.49	0.9	98.8	0.9090
実施例-12	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	219.8	11	0.48	0.7	98.7	0.9085
実施例-13	1, 3-ジメチル-3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2(1H)-ピリミジノン	206.5	11	0.48	0.8	98.6	0.9096
実施例-14	N,N-ジメチルプロピオンアミド	215.2	13	0.48	0.8	98.4	0.9086
実施例-15	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	154.3	32.5	0.48	0.7	98.8	0.9090
比較例-5	なし	204.2	25	0.47	1.5	96.0	0.9082
比較例-6	酢酸メチル	208.8	40	0.46	1.5	96.5	0.9088
比較例-7	1, 2-ジメトキシエタン	95.2	35	0.44	6.1	94.1	0.9082

【0132】

実施例-16

[プロピレンの重合]

成分(A)として実施例-7で製造した固体成分(A1)を用い、成分(C)のテトラメチルウレアの代わりにテトラエチルウレアを83ミリグラム、成分(D)の(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂の代わりに(t-C₄H₉)Si(n-C₃H₇)(OCH₃)₂を90ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、203.6(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=16(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=0.9(wt%)であった。

【0133】

実施例-17

【プロピレンの重合】

成分(A)として実施例-8で製造した固体成分(A1)を用い、成分(C)のテトラメチルウレアに代わりに1-メチル-2-ピロリジノン(48ミリグラム、成分(D)の(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂の代わりに(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂ 110ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、198.5(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=20(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.46(g/cc)、CXS=1.0(wt%)であった。

【0134】

実施例-18

【プロピレンの重合】

成分(A)として実施例-9で製造した固体成分(A1)を用い、成分(C)のテトラメチルウレアの代わりにビス(テトラメチレン)ウレアを81ミリグラム、成分(D)の(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂の代わりに(C₉H₁₇N)₂Si(OCH₃)₂を180ミリグラム使用した以外は実施例-11と全く同様に行った。その結果、225.7(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーは、MFR=16(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.47(g/cc)、CXS=0.7(wt%)であった。

【0135】

【表4】

	成分(C) C(=O)N結合 含有有機化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	CXS wt%	I I wt%	密度 g/cc
実施例-16	テトラエチルウレア	203.6	16	0.47	0.9	97.8	0.9086
実施例-17	1-メチル-2-ピロリジ ン	198.5	20	0.46	1.0	98.1	0.9088
実施例-18	ビス(テトラメチレン)ウレア	225.7	16	0.47	0.7	98.4	0.9090

【0136】

実施例-19

【プロピレンの重合】

攪拌及び温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレープを十分にプロピレンガスで置換した後、充分に脱水および脱酸素したn

ヘプタンを500ml、成分(B)としてA1(C₂H₅)₃を125ミリグラム、成分(C)として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジンを12ミリグラム、実施例-1で製造した成分(A1)を15ミリグラム、次いで水素を390ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5g/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマースラリーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、170.5gのポリマーが得られた。

濾過液中に溶解していた低立体規則性のアタックポリマーは、0.3重量%であった。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品I I(T-I I)は97.8重量%であった。また、得られたポリマーは、MFR=15.4(g/min)、ポリマー嵩密度=0.40(g/cc)であった。

【0137】

実施例-20

実施例-19に成分(D)として(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂を17ミリグラム加えた以外は実施例-19と全く同様に行った。その結果、144.5(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=0.2重量%、T-I I=98.5重量%、MFR=8.4(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.42(g/cc)であった。

【0138】

【表5】

	成分(C) C(=O)N結合含有 有機化合物	成分(D) ケイ素化合物成分	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	アタック 量 wt%	T-II wt%
実施例-19	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	なし	170.5	15.4	0.40	0.3	97.8
実施例-20	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジン	(t-C ₄ H ₉)Si(CH ₃)(OCH ₃) ₂	144.5	8.4	0.42	0.2	98.5

【0139】

実施例-21

【成分(A)の製造】

充分に窒素置換したフラスコに、脱水及び脱酸素した n -ヘプタン200ミリリットルを導入し、次いで $MgCl_2$ を0.4モル、 $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ を0.8モル導入し、95℃で2時間反応させた。反応終了後、40℃に温度を下げ、次いでメチルヒドロポリシロキサン(20センチストークスのもの)を48ミリリットル導入し、3時間反応させた。生成した固体成分を n -ヘプタンで洗浄した。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製した n -ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を Mg 原子換算で0.06モル導入した。次いで n -ヘプタン25ミリリットルに $SiCl_4$ 0.2モルを混合して30℃、30分間でフラスコへ導入し、90℃で4時間反応させた。反応終了後、 n -ヘプタンで洗浄して成分(A)を製造するための固体成分とした。このもののチタン含量は3.5重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製した n -ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、 $SiCl_4$ 0.2モル、 $(t-C_4H_9)Si(CH_3)(OCH_3)_2$ 2.8ミリリットル、 $Al(C_2H_5)_3$ 9.0グラムを30℃で2時間接触させた。接触終了後、 n -ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、3.0重量%であった。

【0140】

[プロピレンの重合]

攪拌及び温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブを充分にプロピレンガスで置換した後、充分に脱水および脱酸素した n -ヘプタンを500ml、成分(B)として $Al(C_2H_5)_3$ を125ミリグラム、成分(C)として1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(12ミリグラム、及び上記で製造した成分(A)を15ミリグラム、次いで水素を130ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5g/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、46.5gのポリマーが得られた。

濾過液中に溶解していた低立体規則性のアタックポリマーは、0.9重量%であった。沸騰ヘプタン抽出試験より、T-I Iは96.4重量%であった。また、得られたポリマーは、MFR=6.6 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.36 (g/cc)であった。

【0141】

実施例-22

実施例-21の成分(C)の1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにN,N-ジメチルプロピオンアミドを使用した以外は実施例-21と全く同様に行った。その結果、48.3 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=1.2重量%、T-I I=95.9重量%、MFR=7.0 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.38 (g/cc)であった。

【0142】

比較例-8

実施例-21の成分(C)の1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを使用しない以外は実施例-21と全く同様に行った。その結果、64.0 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=1.5重量%、T-I I=92.9重量%、MFR=8.6 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.34 (g/cc)であった。

【0143】

比較例-9

実施例-21の成分(C)の1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりに(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂を80ミリグラム使用した以外は実施例-21と全く同様に行った。その結果、47.4 (g)のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=1.0重量%、T-I I=95.3重量%、MFR=7.3 (g/10分)、ポリマー嵩密度=0.35 (g/cc)であった。

【0144】

【表6】

	成分(C)	収量	MFR	荷密度	アタック量	T-II
	C(=O)N結合含有有機化合物	g	g/10分	g/cc	wt%	wt%
実施例-21	1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	46.5	6.6	0.36	0.9	96.4
実施例-22	N,N-ジメチルプロピオンアミド	48.3	7.0	0.38	1.2	95.9
比較例-8	なし	64.0	8.6	0.34	1.5	92.9
比較例-9	$(t-C_4H_9)_2Si(CH_3)(OCH_3)_2$	47.4	7.3	0.35	1.0	95.3

【0145】

実施例-23

【成分(A)の製造】

充分に窒素置換したフラスコに、脱水および脱酸素したトルエン 100ミリリットルを導入し、次いでMg(OEt)₂ 10グラムを導入し懸濁状態とした。次いで、TiCl₄ 20ミリリットルを導入し、90℃に昇温して2, 2-ジイソプロピル1, 3-ジメトキシプロパン 2.5ミリリットルを導入し、さらに110℃に昇温して3時間反応させた。反応終了後、トルエンで洗浄した。次いで、TiCl₄ 20ミリリットルおよびトルエン 100ミリリットルを導入し、110℃で2時間反応させた。反応終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄して固体成分(A1)を得た。このもののチタン含量は2.6重量%であった。

次いで、充分に窒素置換したフラスコに、上記と同様に精製したn-ヘプタンを50ミリリットル導入し、上記で合成した固体成分を5グラム導入し、(C₅H₉)₂Si(OCH₃)₂ 1.5ミリリットルおよびA1 (C₂H₅)₃ 1.7グラムを30℃で2時間接触させた。接触終了後、n-ヘプタンで充分に洗浄し、塩化マグネシウムを主体とする成分(A)を得た。このもののチタン含量は、2.3重量%であった。

【0146】

【プロピレンの重合】

攪拌及び温度制御装置を有する内容積1.5リットルのステンレス鋼製オートクレーブを充分にプロピレンガスで置換した後、充分に脱水および脱酸素したn-ヘプタンを500ml、成分(B)としてA1 (C₂H₅)₃を125ミリグラム、成分(C)として1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを12ミリグラム

ム、及び上記で製造した成分(A)を15ミリグラム、次いで水素を130ミリリットル導入し、昇温昇圧し、重合圧力=5 g/cm²G、重合温度=75℃、重合時間=2時間の条件でプロピレンを重合させた。重合終了後、得られたポリマーを濾過により分離し、ポリマーを乾燥させた。その結果、92.4 gのポリマーが得られた。

濾過液中に溶解していた低立体規則性のアタックポリマーは、0.2重量%であった。沸騰ヘプタン抽出試験より、全製品II(T-II)は98.9重量%であった。また、得られたポリマーは、MFR=18.5(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.40(g/cc)であった。

【0147】

実施例-24

[プロピレンの重合]

成分(A)として実施例-23で製造した固体成分(A1)を用い、成分(C)1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンの代わりにテトラメチルウレア48ミリグラム、成分(D)として(t-C₄H₉)Si(CH₃)(OCH₃)₂80ミリグラム使用した以外は実施例-23と全く同様に行った。その結果、135.3(g)のポリマーが得られた。得られたポリマーはアタック量=0.5重量%、T-II=98.0重量%、MFR=14.6(g/10分)、ポリマー嵩密度=0.38(g/cc)であった。

【0148】

【表7】

	成分(C) C(=O)N結合含有有機化合物	収量 g	MFR g/10分	嵩密度 g/cc	アタック量 wt%	T-II wt%
実施例-23	1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン	92.4	18.5	0.40	0.2	98.9
実施例-24	テトラメチルウレア	135.3	14.6	0.38	0.5	98.0

【0149】

[実施例と比較例の結果の考察]

以上の各実施例及び各比較例を対照することにより、本発明では、収量、嵩密度、冷キシレン可溶分(CXS)、沸騰ヘプタン不溶分(II)等の全般にわた

り比較例に比して優れた結果が得られている。具体的には、成分(C)を使用しない比較例1及び成分(C)が本発明のものでない比較例2では、収量だけは実施例1~6よりも優れるものの、冷キシレン可溶分(CXS)が非常に劣り、比較例1では沸騰ヘプタン不溶分(II)も悪くなっている。成分(C)が本発明のものでない比較例3では、収量が極端に悪く、成分(C)が本発明のものでない比較例4では、収量と沸騰ヘプタン不溶分(II)が良くない。同様に、成分(C)を使用しないか、成分(C)が本発明のものでない比較例5~7でも、特に冷キシレン可溶分(CXS)と沸騰ヘプタン不溶分(II)の物性が悪くなっている。また、成分(C)を使用しない比較例8では、アタック量と全製品II(T-II)が悪く、成分(C)が本発明のものでない比較例9では全製品II(T-II)が悪い結果となっている。

【0150】

【発明の効果】

本発明の α -オレフィン重合用触媒は触媒活性が高く、重合時の収率に優れており、本発明の α -オレフィン重合用触媒により重合される α -オレフィン重合体は、非晶性成分が極めて少なく高い立体規則性をもつ優れた特徴を有し、さらに密度が高く、剛性及びや耐熱性も高く、優れた機械的特性を有するものである。

。

また、この α -オレフィン重合体は、高剛性化や高耐熱性化が要求される自動車部品、家電部品、包装材料などの用途に好適に用いることができる。

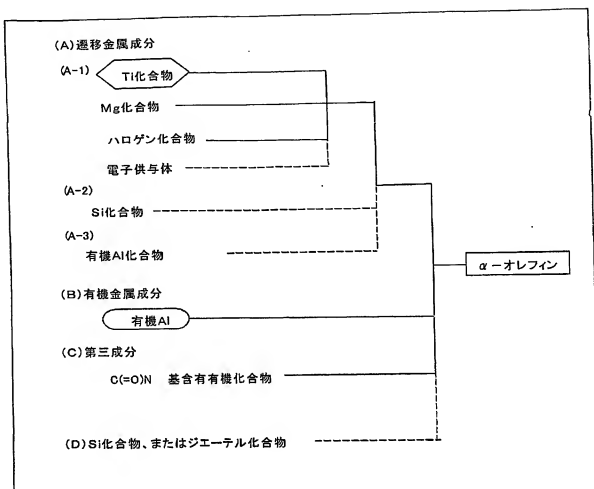
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒についての理解を助けるためのフローチャート図である。

【書類名】

図面

【図1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 非晶性成分の低減によって立体規則性を向上させた α -オレフィン重合体を製造可能とする、触媒活性の高い触媒及びその α -オレフィン重合体の製造方法を提供する。

【解決手段】 (A) マグネシウム、チタン、及びハロゲンを必須成分とする固体触媒成分、(B) 有機アルミニウム化合物、及び(C) アミドやウレアなどのC(=O)N結合含有化合物、(D) さらに必要によってケイ素化合物又はジエーテル化合物、を組み合わせる α -オレフィン重合用触媒、及びそれを用いて α -オレフィンを重合する方法。

【書類名】 手続補正書（方式）

【整理番号】 2002-078

【提出日】 平成14年11月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2002-264955

【補正をする者】

【識別番号】 596133485

【氏名又は名称】 日本ポリケム株式会社

【代表者】 高下 悦仁郎

【代理人】

【識別番号】 100123227

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 特許願

【補正対象項目名】 特許出願人

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【特許出願人】

【識別番号】 596133485

【氏名又は名称】 日本ポリケム株式会社

【代表者】 高下 悦仁郎

【その他】 代表者の氏名の誤記

【ブルーフの要否】 要

特願 2002-264955

出願人履歴情報

識別番号

[596133485]

1. 変更年月日

1996年 9月11日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区有楽町一丁目10番1号

氏 名

日本ポリケム株式会社